Ueber Sol-Gel-Systeme mit anisotropen Teilchen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von

der

Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt

von

Hans W. Albu

aus Berlin

Tag der Promotion: 12. Oktober 1928

1928

Dresden und Leipzig 1928

Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

Referenten:

Prof. Dr. H. Freundlich
Geh.-Rat F. Haber

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Arbeit erscheint gleichzeitig in der **„Kolloid-Zeitschrift“**, Band XLVI, Heft 1. Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig (Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig).

Ueber Sol-Gel-Systeme mit anisotropen Teilchen, I.

Dibenzoylzystin.

Von Hans W. Albu.

Einleitende Definition.

Als Gele bezeichnet man diejenigen kolloiden Lösungen mit flüssigem Dispersionsmittel, die eine merkliche Festigkeit haben. Unter Festigkeit ist dabei ein mechanischer Widerstand zu verstehen, welcher im Gegensatz zur Viskosität auch ohne dauernde Bewegung vorhanden ist. Ein solcher mechanischer Widerstand ist als Elastizität zu bezeichnen.

Abweichend von der soeben gegebenen Definition werden mitunter auch Trockenrückstände von kolloiden Lösungen noch als Gele angesprochen. Es scheint uns jedoch als dem Sprachgebrauch nicht entsprechend, solche glas- oder harzartige feste Systeme (feste trockene Gelatineblätter), die praktisch vollständig aus Kolloid ohne Dispersionsmittel bestehen, als Gele zu bezeichnen.

Die Bezeichnung Kolloid ist dabei rein durch die Korngröße der Einzelteilchen gerechtfertigt.

Wird hingegen das Verhältnis flüssiges Dispersionsmittel zu Kolloid zugunsten der Flüssigkeit verschoben, so hat man eine kolloide Lösung vor sich, die je nach ihrer mechanischen Beschaffenheit als Gel oder als Sol anzusprechen ist. Die Grenze zwischen beiden Arten von Systemen ist natürlich nur mit einer gewissen Willkür festzulegen.

Einerseits kann der maximale Widerstand, den ein solches System angreifenden Kräften (z. B. der Schwerkraft) ohne andauernd fortschreitende Deformation (d. h. ohne zu fließen) entgegenzusetzen vermag, so kleine Werte annehmen, daß er praktisch zu vernachlässigen ist. Anderseits kann die dauernd fortschreitende Bewegung ebenfalls praktisch Null werden.

Entsprechend der Einteilung der Kolloide in solche mit flüssiger und mit fester disperser Phase oder in lyophobe und lyophile (bei Hydrogelen: hydrophob und hydrophil) hat man auch bei den Gelen verschiedene Typen zu unterscheiden. Die typischsten Hydrogele erhält man mit den stark hydrophilen Kolloiden wie Gelatine und Agar, die besten Gele mit nichtwässerigem Dispersionsmittel mit den stark lyophilen Zelluloseestern. Ueber den Bau dieser Gele ist noch sehr wenig bekannt. Sicher ist, daß die Größe der Kolloidteilchen sehr gering ist. Ihre gegenseitige Vereinigung ist so fest, daß das Gel oft erheblichen mechanischen Widerstand zu leisten vermag. Anderseits besteht durchaus keine Tendenz des Kolloids vollständig zusammen zu treten, wie es bei der Koagulation stattfindet. Anders bei den Gelen, die man z. B. aus V_2O_5-Solen durch geringen Elektrolytzusatz erhalten kann. Diese ebenfalls glasklaren Gallerten zeigen bei nicht zu starker Beanspruchung auch elastischen Widerstand. Werden sie aber sehr stark deformiert (kräftig durchgeschüttelt), so treten die Kolloidteilchen völlig dicht zusammen und ergeben einen flokkigen Niederschlag, wie man ihn bei starkem Elektrolytzusatz unmittelbar erhält. Hier haben wir das Gel eines hydrophoben Kolloids vor uns.

Zuweilen bezeichnet man solche Gele als Pseudogallerten, welcher Bezeichnungsweise wir uns jedoch nicht anschließen möchten, da diese Systeme im Sinne obiger Definition als echte Gele zu bezeichnen sind.

Zwischen den beiden genannten Typen von Gelen stehen nun die einer Reihe von Stoffen, denen sowohl hydrophile als hydrophobe Eigenschaften zukommen. Die chemische Konstitution dieser Körper ist von der Art, daß unter den Gruppen, die ihre Moleküle aufbauen, hydrophile und hydrophobe zu unterscheiden sind. Als hydrophobe Gruppen sind die aus C und H zusammengesetzten anzusehen, als hydrophile die O-reichen, insbesondere die Sulfosäuregruppe. Diese Stoffe haben vor der Gelatine und den ähnlichen Körpern den Vorzug chemisch gut definiert zu sein, sie sind in ihrer chemischen Struktur bekannt und in genügender Reinheit darzustellen.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung und Eigenschaften der Substanz.

Als erstes Beispiel dieser Art haben wir das Dibenzoylzystin [1]) untersucht, dessen gelbildende

[1]) K. Brenzinger, Zeitschr. f. physiol. Chem. **16**, 552 (1892).

Fähigkeit durch die Untersuchungen von Gortner und Hoffmann[2]) bekannt geworden ist.

Die Darstellung des Dibenzoylzystins geschah nach Gortner und Hoffmann, mit der Abänderung, daß das fertige Produkt wiederholt mit NaOH aufgenommen und mit HCl gefällt wurde. Die dadurch erzielte Reinheit wurde durch den bei 189° liegenden S.P. bestätigt, den auch Wolff und Rideal[3]) nach der etwas umständlicheren Reinigung durch Extrahieren mit Benzol im Soxhlet erreichten. Früher wurde der S.P. von Dibenzoylzystin von Goldmann und Baumann[4]) zu 158°, von Gortner und Hoffmann zu 180—181° angegeben.

Dibenzoylzystin kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln büscheliger Anordnung. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln gut und in heißem Wasser mäßig löslich. Die aus Alkohol erhaltenen Nadeln zeigen zwischen gekreuzten Nikols negative Doppelbrechung, d. h. der stärker gebrochene Strahl schwingt senkrecht zur Längsachse.

II. Das 0,2prozentige Gel.

Es wurden nun hauptsächlich 0,2prozentige Gele hergestellt und zwar wurden 0,2 g Dibenzoylzystin in 5 ccm Alkohol gelöst und zu 95 ccm kochendem Wasser hinzugetan. Die absolut klare Lösung erstarrt nach kurzer Zeit zu einem opak durchscheinenden Gel, das noch als sehr fest zu bezeichnen ist. Umgekehrt gingen Gortner und Hoffmann vor, indem sie 95 ccm Wasser zu 5 ccm siedender alkoholischer Lösung gaben. Die von uns eingeschlagene Methode hat den Vorzug gleichmäßigere Gele zu geben. Das Gel löst sich beim Erwärmen auf und scheidet sich beim Abkühlen wieder ab.

Bringt man eine Probe des 0,2prozentigen Gels mit einem Spatel auf einen Objekträger und legt das Deckglas auf, so wird natürlich eine Störung der ursprünglichen Struktur unvermeidlich sein. Doch kann man feststellen, daß das undeformierte Gel im gewöhnlichen Licht unter dem Mikroskop sich als homogen und glasig durchsichtig erweist. Zwischen gekreuzten Nikols läßt sich im allgemeinen keine starke Doppelbrechung feststellen. Jedoch sind stets zahlreiche Gebiete mit radiär von einem Zentrum ausstrahlender Doppelbrechung zu erkennen, d. h. es waren dunkle Kreuze mit parallel zu den Nikolschwingungsrichtungen stehenden Armen zu sehen, die auch beim Drehen des Objekttisches immer ihre Richtung beibehielten. Die Doppelbrechung hatte positives Vorzeichen, d. h. das parallel zu den Radien schwingende Licht war das stärker gebrochene.

Das Gel scheint überhaupt vollständig aus kugeligen Gelklumpen mit vorzugsweisen radiärstehenden Kolloidteilchen zu bestehen.

Diese Struktur ist die gleiche, wie sie früher bereits bei Uratgallerten[5]) sowie bei den Gallerten der Chininderivate[6]) beobachtet werden konnte. Sie scheint demnach eine allgemeine Erscheinung zu sein, die für die Entstehung von Gallerten charakteristisch ist. Ihr Zustandekommen ist wohl so zu verstehen, daß die Abscheidung des gelbildenden Stoffes in einem Punkte beginnt, von dem sie sich nach allen Seiten gleichmäßig fortpflanzt. Wenn das Kolloid sich in Form feinster Nädelchen abscheidet, so wird eine größere Anzahl mit der Richtung größter Wachstumsgeschwindigkeit (Nadelachse) parallel zu der Hauptwachstumsrichtung (Radius) stehen als senkrecht dazu. Im Gegensatz zu den nadelförmigen Kristallen, die man beim Eindunsten der alkoholischen Lösung erhält, sind diese Nädelchen positiv doppelbrechend. Die Randgebiete dieser Kugeln sind primär nicht doppelbrechend. Durch Deformation wird auch in ihnen eine Doppelbrechung hervorgerufen, wie das von Gallerten bekannt ist, deren Kolloidteilchen nadelförmige Teilchen sind.

Die Größe dieser Gelkugeln kann von Fall zu Fall variieren und hängt wahrscheinlich ab von der Anzahl der Wachstumszentren, welche sich in der zunächst molekularen Lösung bilden. Gewöhnlich bleiben die Dimensionen dieser Kugeln mikroskopisch. In einzelnen Fällen erhielten wir jedoch Gallerten, bei denen diese Gebilde Durchmesser bis zu 2 cm hatten, so das ganze Reagenzglas anfüllend. Im Polariskop, ohne Vergrößerung, sieht man dann ein dunkles Kreuz, welches sich durch die ganze Kugel hindurchzieht. Die hellen Quadranten zeigen entsprechend der bei der großen Schichtdicke auftretenden starken Doppelbrechung bunte Farben, die naturgemäß zu konzentrischen Ringen angeordnet sind.

---

[2]) R. A. Gortner u. W. T. Hoffmann, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2199 (1921).

[3]) C. G. Wolff u. E. K. Rideal, Biochem. Journ. **16**, 548 (1922).

[4]) E. Goldmann u. E. Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chem. **12**, 254 (1888).

[5]) E. Keeser u. H. Zocher, Koll.-chem. Beih. **17**, 189 (1923).

[6]) P. Rona, E. Schmerl u. H. Zocher, Biochem. Zeitschr. **137**, 413 (1923).

Bei konzentrierten Gallerten (1 Proz.) heben sich die Kugeln auch bei der Betrachtung mit bloßem Auge gut voneinander ab und die Vergröberung beim Altern verleiht ihnen einen radiärstrahligen Seidenglanz.

Im Mikroskop mit Dunkelfeldbeleuchtung (Kardioidkondensor) ist bei einem frischen Gel nur ein schwach-trübes Feld zu erkennen, das sich nicht auflösen läßt. Bei Benutzung der Szegvari'schen Azimutblende kann man in den deformierten Randgebieten die faserige Struktur feststellen. Beleuchtete man nämlich mit Licht senkrecht am Rande, so ist die Abbeugung in den Randgebieten des Gels stärker als parallel zum Rande; d. h. ein größerer Teil der länglichen Kolloidteilchen steht parallel zum Rande. In den radiärstrahligen Gebieten ist die Orientierung mit der Azimutblende kaum nachzuweisen.

Alte Gele dagegen bestehen, wie im Mikroskop sowohl bei Hellfeldbeleuchtung (enge Blende und intensive Beleuchtung) als auch im Dunkelfeld zu sehen ist, aus fadenförmigen Elementen von außerordentlich geringer Dicke. Die Feinheit dieser Nadeln geht aus der bräunlichen Färbung im durchfallenden und der bläulichen im auffallenden Lichte hervor. Sie liegen gewöhnlich in größerer Menge einander parallel. Dies beruht größtenteils auf der mechanischen Einwirkung bei der Herstellung der Präparate.

Auch die bereits beim frischen Gel sichtbare oben erwähnte radiärstrahlige Anordnung mag zu einer beim Altern deutlicher werdenden parallelfaserigen Anordnung führen. So lange die einzelnen Fibrillen nicht sehr grob sind, kann man die Faserstruktur überhaupt nur an den Orten mit Parallelordnung erkennen, so daß in manchen Fällen, wie bereits Gortner und Hoffmann beschrieben haben, nur in einzelnen Gebieten die Faserstruktur überhaupt zu erkennen ist. Die Doppelbrechung bei der Deformation gestattet diese Struktur überall nachzuweisen. Im Polarisationsmikroskop macht sich das Wachstum der Kolloidteilchen an der Zunahme der durch mechanische Einwirkung erzeugten Doppelbrechung geltend.

Das Dibenzoylzystin-Gel läßt sich durch Schütteln verflüssigen und erstarrt in einer von der Konzentration abhängigen Zeit (zwischen fünf Minuten und fünf Stunden) wieder vollständig. Diese als Thixotropie[7]) bezeichnete Erscheinung dürfte am exaktesten als reversible Verminderung der Elastizität eines Geles durch mechanische Einflüsse bezeichnet werden. Ein derart durch Schütteln erhaltenes Sol, das sich bei der Kataphorese als negativ geladen erweist, zeigt einige bemerkenswerte Erscheinungen.

So tritt beim Fließenlassen kräftige Doppelbrechung auf, d. h. es ordnen sich beim Fließen die Kolloidteilchen, wie in sehr vielen Solen mit stäbchenförmigen Teilchen[8]) einander parallel. Führt man den Versuch so aus, daß man im Raegenzglas hin- und herfließen läßt, während man im Polariskop[9]) vertikal hindurchsieht, so verläuft die stärker gebrochene Schwingung parallel zu der Vertikalebene, in der die Rohrachse steht, d. h. die Fließdoppelbrechung ist positiv. Die bei den mäßig dicken Schichten auftretenden Interferenzfarben sind die der ersten Ordnung.

Die Fließdoppelbrechung nimmt mit dem Alter des Soles zu, wie dies auch bei Fe_2O_3, Al_2O_3, V_2O_5-Solen der Fall ist. Wahrscheinlich beruht dieser Effekt auf einem Wachstum der Kolloidteilchen, die vermutlich als Kriställchen anzusehen sind.

Die Fließdoppelbrechung verschwand schon bei geringem Elektrolytzusatz. Im Zusammenhang hiermit steht folgendes: Versuche, die Abhängigkeit der Thixotropie vom Elektrolytgehalt festzustellen, scheiterten an der großen Empfindlichkeit der Substanz. Dibenzoylzystin ist eine starke Säure, so daß sich beim Zufügen von Elektrolyt die entsprechenden Salze bilden. Die Alkalisalze sind überaus leicht löslich, die Erdalkalisalze dagegen unlöslich.

Ganz geringe Elektrolytzusätze gaben Andeutungen einer Beschleunigung der Wiedererstarrung.

III. Variation der Gelkonzentration.

Variiert man die Gelkonzentration derart, daß man auf 100 ccm Flüssigkeit (95 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol) steigende Mengen Dibenzoylzystin verteilt, so entstehen abwärts bis zu 0,1 Proz. noch feste Gele.

0,05 prozentige Systeme sind nur kurze Zeit gelförmig. Sie erleiden sehr schnell Synärese.

---

[7]) Frl. Schalek u. A Szegvari, Koll.-Zeitschr. **32**, 318 (1923); **33**, 326 (1923); H. Freundlich u. A. Rosenthal, Zeitschr. f. physik. Chem. **121**, 463 (1926); Koll.-Zeitschr. **37**, 129 (1925); H. Freundlich u. W. Rawitzer, Koll. Beih. **25**, 231 (1927); Koll.-Zeitschr. **41**, 182 (1927); M. Aschenbrenner, Zeitschr. f. physik. Chem. **127**, 415 (1927).

[8]) Z. B. H. Zocher, Zeitschr. f. physik. Chem. **98**, 301 (1921).

[9]) H. Zocher, loc. cit. 293 ff.

0,025 prozentige Systeme bilden Sole, d. h. sie sind flüssig. Daß sie aber noch Kolloid enthalten, beweist das Auftreten eines starken Tyndalleffektes. 0,01 prozentige Lösungen zeigen kein Tyndallphänomen, sind also molekular gelöst. Derselbe Gang läßt sich auch im Polarisationsmikroskop und im Mikroskop mit Dunkelfeld verfolgen. Abwärts bis zu 0,1 Proz. zeigen alte Gele noch nadelig-fädige Elemente.

Läßt man eine wässerig-alkoholische Lösung von Dibenzoylzystin auf einem Objektträger eintrocknen, so hinterbleibt eine lackartige Schicht, welche wahrscheinlich dadurch zustande kommt, daß beim Eintrocknen zunächst ein Gel entsteht; dementsprechend sind auch nicht etwa einzelne Kristallnadeln zu erkennen. Wohl aber sieht man im Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Nikols die charakteristischen dunklen Kreuze. Im Gegensatz zum wasserhaltigen Gel ist die Doppelbrechung der Schicht in bezug auf die Radien hier negativ.

Befeuchtet man diese Schicht mit Wasser, so tritt praktisch sofort eine Aenderung der negativen Doppelbrechung über Null in stark positive auf. Dieser Vorgang gibt sich auch dem unbewaffneten Auge durch eine parallel gehende bläuliche Opaleszenz der Schicht zu erkennen. Die lackartige Schicht quillt wieder zu dem Gel, aus dem sie entstanden ist.

Der Vorgang ist reversibel, d. h. beim Verdunsten des Wassers erscheint die negative Doppelbrechung wieder.

Dieser Vorzeichenwechsel der Doppelbrechung ist wohl kaum anders als durch eine chemische Veränderung zu verstehen. Das Kolloid, welches das Gel aufbaut, ist demnach nicht das Dibenzoylzystin selbst, sondern ein Hydrat davon.

Die Zeit, welche verging zwischen dem Benetzen mit Wasser und dem Vorzeichenwechsel der Doppelbrechung, war ziemlich gut meßbar und betrug ca. zehn Sekunden. Dieselbe Zeit fand sich auch beim Benetzen mit 2 n-Lösungen, wie den Sulfaten, Chloriden, Jodiden und Rhodaniden des Kaliums und Natriums. Nur mit Na Cl-Lösung betrug merkwürdigerweise die Zeit bis zum Umschlag ca. eine Minute.

Auch reine, aus Alkohol rekristallisierte größere Kristallnadeln lassen vorbeschriebenes Phänomen wunderschön erkennen.

Alle bisher verwandten Systeme hatten die gleiche Alkohol-Wasserkonzentration.

Betrachten wir nun die Ergebnisse einer Reihe mit steigendem Alkoholgehalt. Verwandt wurden stets 5 ccm Wasser, sowie 10 mg Dibenzoylzystin, gelöst in bis zu 5 ccm Alkohol.

Tabelle I.

Nr.	ccm Alkohol	Aussehen im gewöhnlichen Licht	Aussehen im polarisierten Licht	Thixotropie	Fließ-Doppelbrechung
1	0,0	glasklar	schwach körnig	stark	schwach
2	0,1	klar	schwach streifig	stark	schwach
3	0,25	körnig, geballt	stark streifig	stark	mittel
4	0,5	trüb, körnig	stark streifig	stark	stark
5	1,0	trüb, Kugeln	bunte Kugeln	stark	sehr stark
6	1,25	trüb, Kugeln	bunte Kugeln	schwach	sehr stark
7	1,5	trüb	schwach gestreift	schwach	schwach
8	2,0	trüb	schwach körnig	nicht	schwach
9	5,0	klare Lösung	—	—	—

Nr. 1 wurde ohne Alkohol durch Erwärmen der genannten Menge mit Wasser hergestellt. Noch Systeme mit 2 ccm Alkohol (an Dibenzoylzystin ca. 0,1 Proz.) erstarren zu Gelen. Alle Gele ergeben beim Schütteln schlierende Sole, die in den Fällen Nr. 1 bis 7 wieder Gele bilden. Die Gele erscheinen nach dem Schütteln trübe.

Das Gel Nr. 5 zeigte besonders schön den auf Seite 28 beschriebenen Aufbau aus einzelnen großen radiärstrahligen Kugeln, die zwischen gekreuzten Nikols dunkle Kreuze mit konzentrischen bunten Ringen aufwiesen. Durch Schütteln lassen sich diese Kugeln derart zerteilen, daß man ein glattflüssiges System erhält. Beim Ueberführen in die molekulare Lösung durch Erwärmen und Wiederausscheiden durch Abkühlen wurde das Gel in sehr feinkugeliger Form erhalten. Die Größe der Gelkugeln ist offenbar gegeben durch die Anzahl der Zentren, von denen aus ihr Wachstum beginnt. Durch die Erwärmung mögen die Keime nicht restlos zerstört worden sein und ihre große Anzahl wird nur kleine Kugeln zustandekommen lassen.

Beim Schütteln eines Teiles des Geles Nr. 5 erhält man ein schlierendes Sol, das dunkler als der ungeschüttelte Teil ist (rötlich). Bei der Wiedererstarrung ist umgekehrt der ungeschüttelte Teil trüber als der erstarrte. Die bunten Farben im Polariskop kommen beim Wiedererstarren nicht zurück. Die Kolloidteilchen richten sich beim Fließen parallel, und daher zeigt sich im Polariskop im Gel dann nur schwache streifige Aufhellung.

Ein mit 2 ccm Alkohol hergestelltes System (Nr. 8) ist solförmig und zeigt nur mäßige Fließdoppelbrechung. Wie die Tabelle zeigt, steigt die Fließdoppelbrechung mit dem Alkoholgehalt bis zu einem Maximum an, um dann bei Erhöhung der Alkoholkonzentration völlig zu verschwinden. Analog verläuft die Thixotropie. Das beruht darauf, daß in dem System sich ein Gleichgewicht von molekulargelöstem zu kolloidem Anteil einstellt, das sehr von der Alkoholkonzentration abhängt, da das Dibenzoylzystin in Alkohol viel besser als in Wasser löslich ist. Sind die Systeme in schlierende Sole übergegangen, so sind sie nicht sehr haltbar. Im Laufe von Monaten wachsen die Nadeln derart, daß das Sol undurchsichtig wird, und die größeren Teile sedimentieren. Beim Durchschütteln läßt sich wieder ein monatelang beständiges schlierendes Sol erhalten.

Im Polarisationsmikroskop ist nur schwache Doppelbrechung zu sehen. Jedoch im Dunkelfeld mit Kardioidkondensor läßt sich deutlich mit steigendem Alkoholgehalt ansteigende Nadel- und Fadenbildung erkennen.

Da diese Reihe deutlich einen Einfluß des Lösungsmittels zeigte, schien es interessant, den Alkohol durch andere organische Stoffe zu ersetzen.

Die Gele wurden wiederum hergestellt aus 5 mg Dibenzoylzystin, gelöst in einem Kubikzentimeter Lösungsmittel und 5 ccm Wasser. Das ohne organisches Lösungsmittel hergestellte Gel ist bereits aus der vorstehenden Reihe als glasklar und optisch leer bekannt. Wie die alkoholhaltigen Gele wird auch dieses im Laufe der Zeit trübe und zeigt nach einigen Tagen charakteristische Fadenbildung (Fig. 1).

Mit Methylalkohol erhaltene Gele sind glasklar, mit schwach punktförmigen, hellen, im Gel verteilten Stellen. Im Polarisationsmikroskop zeigte sich eine vorsichtig entnommene Probe (undeformiert) als vollständig klar. Im Dunkelfeld-Kardioidmikroskop zeigte sie schwache Fadenbildung.

Aethylalkoholhaltige Gele dieser Konzentration waren bereits oben als trübe, im Polariskop unter Umständen farbige Systeme beschrieben.

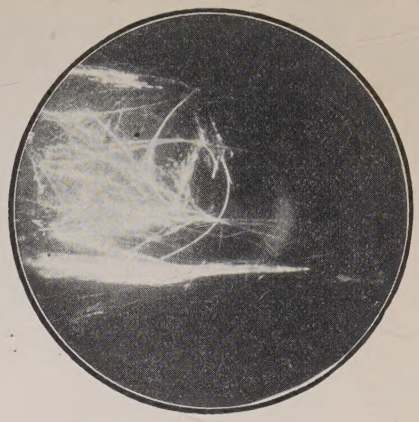

Fig. 1

In der Reihe der normalen einwertigen Alkohole folgt nun der Propylalkohol. Die im Propylalkohol gelöste Substanz fällt beim Eingießen in Wasser sofort in Kristallen aus. Bemerkenswerterweise zeigen die hier erhaltenen Kriställchen eine schiefe Auslöschung, d. h. sie scheinen nicht dunkel, wenn sie mit ihrer Längsachse parallel zu den Nikolschwingsrichtungen stehen. Ob die gleichen Kristalle wie die aus Aethylalkohol hier in anderem Habitus vorliegen oder eine Solvatbildung eintrat, wurde nicht weiter untersucht. Butylalkohol ist nicht mit Wasser unbegrenzt mischbar, so daß keine gleichmäßigen Systeme entstehen können. Von anderen Lösungsmitteln für Dibenzoylzystin haben wir noch Glyzerin und Azeton untersucht.

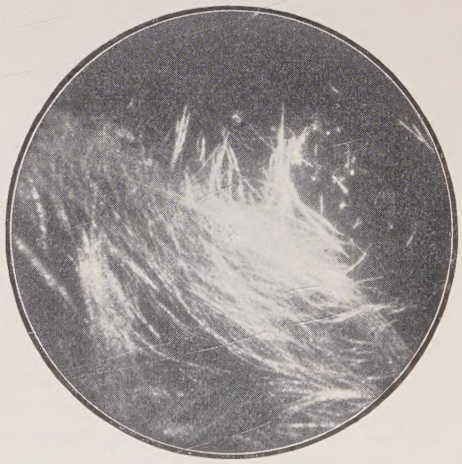

Fig. 2

Bei der Verwendung von Glyzerin erhält man glasklare Gele von nicht nennenswerter Doppelbrechung; dieses Gel zeigt sehr bald im Dunkelfeld viele Fäden.

Azeton als Lösungsmittel ergibt erst nach einigen Stunden ein klares Gel, das im Verlauf eines Tages unter Fädenbildung zerfällt (Fig. 2).

Man sieht, daß mit steigender Alkoholreihe, d. h. mit der Größe der Moleküle und umgekehrt mit abnehmender Affinität zum Wasser die mikroskopische Sichtbarkeit der Teilchen und damit die makroskopische Trübung der Gele steigt. Es lag daher der Gedanke nahe, bei Systemen, die bei der bisher verwandten Konzentration grobkristalline Abscheidung verursachten, eine geeignete Konzentration mit Sol- oder Gelbildung zu suchen.

Als Beispiel nahmen wir den Propylalkohol. Es wurden verwandt 5 ccm Wasser, 10 mg Dibenzoylzystin, gelöst in

Nr.	ccm Propylalkohol
1	0,25
2	0,50
3	0,75

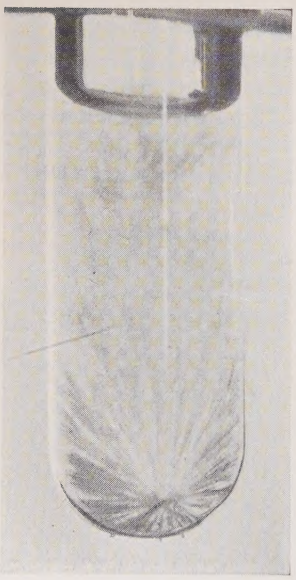

Fig. 3

Bei Nr. 3 entstanden feine Kristallnadeln, die sich bald absetzten, jedoch vorher kurze Zeit eine gallertige Konsistenz ergaben.

Das bei Nr. 2 erhaltene Gel zeigte am Tage nach der Herstellung eine merkwürdige Veränderung: Es war in ein System äußerst feiner Kristallnadeln übergegangen, welche alle von einem Punkte strahlenförmig ausgehend, die ganze Flüssigkeit erfüllten und einen prachtvollen Seidenglanz zeigten. Fig. 3 gibt ein Photo dieses Reagenzglases wieder.

Nr. 1 verhält sich genau wie ein mit Aethylalkohol hergestelltes trübes Gel.

Das Lösungsmittel spielt hier die Rolle, daß es das Gleichgewicht Kolloid zu molekularer Lösung verschiebt, indem es die Substanz aus der kolloiden Phase wegnimmt.

Alle diese Gele aber sind bei geeigneter Konzentration thixotrop.

IV. Anfärbungsversuche.

Wolf und Rideal haben bereits Diffusionsversuche von Farbstoffen in Gelen des Dibenzoylzystins angestellt und gefunden, daß basische Farbstoffe adsorbiert und gefällt werden. Es finden also wahrscheinlich Bildungen von schwerlöslichen Salzen der Farbstoffe statt.

Es schien uns von Interesse, ob auch hier, sowie bei dem Lithiumurat und bei Merkurisulfosalizylat [10]), der Farbstoff in die Kolloidteilchen orientiert eingelagert wird, d. h. ob zu der Doppelbrechung des Gels noch ein Dichroismus hinzutritt.

Stellt man Gallerten entweder unter Zusatz von Methylenblau her oder fügt man dem durchgeschüttelten System nachträglich Methylenblaulösung bei, so findet man an den durch Deformation anisotrop gewordenen Stellen des Gels im einfach polarisierten Licht eine intensivere Blaufärbung, wenn die Schwingungsrichtung des beleuchtenden Lichtes parallel, eine schwächere Färbung, wenn sie senkrecht dazu steht.

Es ist nun bekannt, daß dichroitische Farbstoffe stets eine anomale Dispersion der Doppelbrechung besitzen müssen, und zwar wird im längerwelligen Teil des Spektrums die stärker absorbierte Schwingung stärker, im kürzerwelligen Teile dagegen schwächer gebrochen. Der Vorzeichenwechsel erfolgt im Maximum des Dichroismus [11]).

In der feuchten Gallerte addiert sich die demgemäß nur im dunklen Rot positive, von Orange bis Blau aber negative Doppelbrechung des Farbstoffes zu der positiven des Dibenzoyl-

[10]) S. Berkman u. H. Zocher, Koll.-chem. Beih. **23**, (Ambronn-Festschr. 292 (1926).

[11]) H. Zocher u. F. Jacoby, Koll.-chem. Beih. **24**, 365 (1927).

zystinhydrates. Demzufolge wird der Nullpunkt der Doppelbrechung mehr nach kürzeren Wellen hin verschoben. Läßt man durch Eintrocknen das Hydrat in das Anhydrid übergehen, so muß eine Verschiebung in umgekehrter Richtung stattfinden.

Tatsächlich konnten wir bei einem stark angefärbten Gel nach dem Eintrocknen einen Nullpunkt der Doppelbrechung im hellen Rot beobachten, der sich beim Anfeuchten ins Orange hineinverschob.

Auch bei mit Neutralrot gefärbten Gallerten ließen sich Dichroismus und anomale Dispersion der Doppelbrechung bemerken.

Mit Eosin und Methylviolett konnten keine dichroitischen Anfärbungen beobachtet werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurden Gele von Dibenzoylzystin in verschiedener Konzentration und verschiedener Zusammensetzung mikroskopisch untersucht.

2. Die bei Deformation auftretende starke Doppelbrechung beweist, daß das Gel aus positiv doppelbrechenden nadelförmigen Kolloidteilchen aufgebaut ist, deren Durchmesser weit unter der Grenze der mikroskopischen Auflösbarkeit liegen. Erst in alten Gelen kommen die Teilchen derselben nahe. Auch ohne Deformation vorhandene schwache Doppelbrechung zeigt, daß das Gel aus Kugeln mit vorzugsweise radiärstehenden Nädelchen besteht.

3. Beim Eintrocknen eines Geles hinterbleibt eine lackartige Schicht mit radiär angeordneten Nadeln, die, wie die aus Alkohol erhaltenen Kristalle von reinem Dibenzoylzystin negativ doppelbrechend sind. Beim Befeuchten mit Wasser oder verdünnten Salzlösungen schlägt die Doppelbrechung in positive um. Dies spricht für die Existenz eines Hydrates im Gel.

4. Die Untersuchungen des Gels im Dunkelfelde ergaben, daß bei äthylalkoholischen Gelen, bei denen die im Polarisationsmikroskop nachgewiesenen Nadeln zunächst einzeln nicht zu sehen sind, diese beim Altern zu Fädenbildung führen. Höher molekulare Alkohole zeigen diese Erscheinung bereits sofort.

5. Es wurden bei geeigneter Konzentration flüssige kolloide Lösungen (Sole) erhalten, die im auffallenden Lichte schlieren, im Polariskop eine starke positive Fließdoppelbrechung aufweisen. Es wurde der Einfluß der Art und Menge des Lösungsmittels festgestellt.

6. Beim Anfärben mit Methylenblau und Neutralrot zeigte sich ein starker Dichroismus.

Ueber Sol-Gel-Systeme mit anisotropen Teilchen, II.

Bariummalonat.

Von Hans W. Albu.

Eine Mitteilung von F. Flade[1]) berichtet über methylalkoholische Bariummalonat-Gele, deren Beständigkeit beachtlich erschien.

Unsere Untersuchungen an Dibenzoylzystin-Gelen ließen es als wünschenswert erscheinen, ein völlig anderes Gel zu untersuchen. Dies ist hier weitgehendst der Fall, da außer der dispersen Phase auch das Dispersionsmittel ein anderes ist; an Stelle von Wasser tritt ein Gemisch von Methylalkohol und Glyzerin.

H. Freundlich[2]) stellte das Bariummalonatgel seiner von Flade angebenen Faserstruktur wegen in Analogie zu den Seifen.

Die Gallerten wurden von Flade so hergestellt, daß äquivalente Lösungen von Bariumhydroxyd und Malonsäure in Methylalkohol gelöst zusammengegossen werden, wobei beide Agenzien in einer größeren Menge Glyzerin verteilt sind. Dann entstehen Gele, deren äußeres Aussehen den Kieselsäuregelen ähnelt, während die Mikrostruktur aber nach Flade verfilzt faserig ist.

Diese Gele bestehen bis zu 90 Proz. aus Glyzerin.

Unsere Untersuchung befaßte sich nun mit der Variation der Bedingungen, die zur Sol- oder Gelbildung führen konnten, sowie mit der Prüfung der mechanisch erzeugten Anisotropie. Zunächst wurden Gele nach Flade hergestellt. Dies sind milchig trübe, nicht allzufeste Gele

[1]) F. Flade, Zeitschr. f. anorg. Chem. **82**, 173 (1913).

[2]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl. 997 (1922).

bei denen nach kurzer Zeit Flüssigkeitsabscheidung unter Volumenverminderung eintrat.

Die mikroskopische Untersuchung ergab, bei Dunkelfeldbeleuchtung ebenso wie es Flade gefunden hat, daß das Gel aus einem Filzwerk von feinsten Nädelchen besteht. Der sehr geringe Querschnitt derselben liegt jedenfalls unterhalb des Betrages, bei dem man noch die beiden Ränder getrennt sehen kann. Man wird also mit Recht noch von einem Kolloid sprechen.

Da diese Gele zum größten Teil aus Glyzerin bestehen, und das käufliche Glyzerin einen unbestimmten, aber sehr großen Teil Wasser enthält, wurde das von uns verwandte Glyzerin in einer Porzellanschale bei 180° entwässert. Die mit diesem Glyzerin hergestellten Gele sind glasklar, sehr fest und erleiden keine Synärese. Das Dunkelfeldbild zeigte bei ihnen nur ganz vereinzelte kurze Nadeln. Der Hauptanteil des Malonates ist offenbar nicht sichtbar zu machen, ist also wohl sehr viel feinteiliger als bei den Flade'schen Gelen.

Während es bei den fadenförmigen Teilchen, aus denen die Gallerten der Seifen bestehen, wahrscheinlich ist, daß es sich nicht um Kriställchen sondern um im smektischen Zwischenzustand [3]) befindliche Gebilde handelt, erscheint hier das Vorliegen von Kriställchen wahrscheinlicher. Auch bei dem Dibenzoylzystin dürfte es sich eher um Kriställchen handeln.

Die klaren Malonatgele lassen sich sehr bequem auf mechanisch erzeugte Anisotropie untersuchen. Sie zeigen beim Pressen eine ziemlich starke negative Doppelbrechung, verhalten sich also normal. Die nadelförmigen Kolloidteilchen sind demnach positiv doppelbrechend. Von den beim Dibenzoylzystin und einigen früher untersuchten Stoffen beobachteten radiärfaserigen Gelkugeln war nichts zu bemerken. Vergleichsweise wurden analog die Manganoarsenat-Gallerten [4]) untersucht. Auch diese ergaben normale Spannungsdoppelbrechung und zeigten ebenfalls keine radiärfaserigen Gelkugeln.

Die Gele des Bariummalonats erweisen sich als thixotrop [5]), d. h. sie verflüssigen sich beim Schütteln und erstarren wieder beim ruhigen Stehen. Diese Eigenschaft ist an den mit entwässertem Glyzerin hergestellten Gelen viel einwandfreier festzustellen als an den Flade'schen Gelen, da diese mehr zu Klumpenbildung und Flüssigkeitsabgabe neigen.

[3]) G. Friedel, Ann. d. Phys. [9] **18**, 273 (1922).
[4]) H. Deiß, Koll.-Zeitschr. **14**, 139 (1914).
[5]) Siehe vorstehende Arbeit.

Die Wiedererstarrungszeit der mit entwässertem Glyzerin hergestellten Gele liegt je nach der Konzentration zwischen 2 und 25 Minuten. Die Gele sind derart fest, daß es in Reagenzgläsern normaler Weite schwer fällt, das Gel durch Schütteln zu zerreißen. Sind sie aber in flüssigem Zustande, dann fließen sie wie reines Glyzerin, um dann nach definierter Zeit wieder zu ihrer vorherigen Festigkeit zurückzukehren.

Der Vergleich der Flade'schen Gele mit den wasserfreien Gelen legt eine Untersuchung über den Einfluß des Wassers auf die Gelbildung nahe.

Wasser-Methyalkohol.

Zur Gelbildung wurden 1 ccm 2n-Malonsäure und 2 ccm n-Bariumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung, sowie Methylalkohol mit wechselnden Wassermengen (zusammen stets 6 ccm) angewandt. Dabei wurde so verfahren, daß das Verdünnungsmittel vor dem Zusammenmischen der Säure oder Base zugesetzt wurde.

Die hierbei entstehenden Gele sind milchig trüb.

1. Ein ohne Wasser, nur mit 6 ccm Methylalkohol hergestelltes Gel ist opak durchscheinend und zerfällt an der Luft bald unter Sedimentation eines weißen Pulvers. Wird das Reagenzglas sofort nach dem Zusammengießen der Lösung zugeschmolzen, so ist dieses rein methylalkoholische Malonatgel monatelang beständig. Während dieser ganzen Zeit ist es thixotrop; später zerfällt es wie das an der Luft aufbewahrte Gel. Vielleicht würde die Haltbarkeit bei Anwendung völlig wasserfreien Methylalkohols unbegrenzt sein. Allerdings muß ja auch bei der Neutralisation Wasser frei werden. Der rasche Zerfall an der Luft mag zum Teil auf der Aufnahme von Wasser, zum Teil von Kohlensäure unter Bildung von Karbonat beruhen.

2. Unter Zusatz von 5 ccm Methylalkohol und 1 ccm Wasser hergestelltes Gel zerfällt nach wenigen Stunden in ein schwach schlierendes und schwach doppelbrechendes Sol, das langsam sedimentiert. (Da der Einfluß der Atmosphärilien ausgeschaltet werden muß, wurden sämtliche angegebene Versuche in zugeschmolzenen Reagenzgläsern angestellt.) Die hier entstehenden Gele sind in ihrer Beständigkeit also nicht mit Gelatinegelen zu vergleichen. Die Gele nehmen mehr eine Zwischenstellung ein. Auch die bei ihnen auftretende Thixotropie ist nicht von der normalen Art, da sie z. B. nicht durch Elektrolyte beeinflußbar ist.

3. Das mit 4 ccm Alkohol und 2 ccm Wasser entstandene Gel zerfällt nach ca. 2 Minuten in ein stark schlierendes Sol von großer Beständigkeit. Auch dieses Gel ist bis zum Augenblick des Zerfalls thixotrop. Die schließlich entstehenden Sole zeigen eine starke positive Fließdoppelbrechung. Das Vorzeichen der Doppelbrechung in den Kolloidteilchen ist also das gleiche wie das der Teilchen in der Gallerte.

Läßt man Sol im Reagenzglas fließen, so kann man im Polariskop leicht die Interferenzfarben der ersten bis zweiten Ordnung erkennen.

Die Möglichkeit, bei bestimmten Konzentrationen ein Sol zu erhalten, ist um so interessanter, als dies den von uns bei Dibenzoylzystin-Gelen gefundenen Verhältnissen entspricht.

Die Konzentration, bei der das stärkste Schlieren und eine Doppelbrechung mit Farben höherer Ordnung auftritt, entspricht der bei Verwendung von 2 ccm Bariumhydroxydlösung, 1 ccm 2 n-Malonsäurelösung, 3 ccm Methylalkohol und 1 ccm Wasser. Ersetzt man in diesem System das Wasser durch 1 ccm entwässertes Glyzerin, so zerfällt das anfänglich entstehende Gel bald irreversibel in ein weißes Pulver, über dem die klare Flüssigkeit steht.

4., 5., 6. Die Systeme enthalten 3 + 3; 2 + 4 und 1 + 5 ccm Methylalkohol + Wasser. Die Gele sind von gleicher Trübheit, steigender Viskosität, nicht schlierend und nicht doppelbrechend. Sie neigen zu Klumpenbildung und Synärese.

7. Auch mit 6 ccm Wasser entstehen noch Gele, trübe milchig weiße Systeme, die in flüssigem Zustande etwa die Viskosität von Glyzerin haben. Sie sind nicht schlierend und nicht doppelbrechend.

Aus den Beobachtungen bei dieser Versuchsreihe scheint hervorzugehen, daß das Wasser die Wachstumsgeschwindigkeit der Malonatteilchen erhöht. Das Auftreten von Solen spricht auch für eine aufladende Wirkung. Es sind dies übrigens die ersten Sole mit starker Fließdoppelbrechung bei größtenteils nichtwässerigem Dispersionsmittel. Die Sole zeigen auch kräftige Doppelbeugung, d. h. das am fließenden Sol abgebeugte Licht ist verschieden stark, je nach seiner Schwingungsrichtung. Parallel schwingendes Licht wird viel stärker abgebeugt als längsschwingendes.

Die mit viel Wasser erhaltenen Gele enthalten größere Teilchen. Diese Gele sind deutlich inhomogen. Die einzelnen Klümpchen zeigen im Dunkelfeld flockigen Charakter.

Nachdem also festgestellt war, daß sowohl Methylalkol rein als auch in Mischung mit Wasser als Dispersionsmittel zur Gelbildung genügen, wurde, um dem Flade'schen Gel nahe zu kommen, eine Reihe mit

Glyzerin und Wasser

angesetzt. Die Gele wurden wie bisher aus 2 ccm methylalkoholischer n-$Ba(OH)_2$-Lösung und 1 ccm methylalkoholischer 2 n-Malonsäurelösung hergestellt, unter Zusatz von 6 ccm eines Gemisches von Glyzerin und Wasser.

1. Das mit 6 ccm Glyzerin hergestellte Gel ist glasklar, sehr fest und zeigt Thixotropie mit einer Wiedererstarrungszeit von ungefähr 2 Minuten. Auch bei Verwendung von weniger Glyzerin bei gleicher Menge der beiden Lösungen entstehen glasklare Gallerten von steigender Festigkeit. Beim Vermischen der unverdünnten Lösungen erhält man ebenfalls unter Luftabschluß stabile Gallerten, die aber nicht mehr so klar sind. Die mit wasserfreiem Glyzerin hergestellten Gele wurden vorzugsweise zum Vergleich mit den Flade'schen Gelen herangezogen; denn nach Flade in diesen Mengenverhältnissen hergestellte Gele sind weniger fest, trübe und inhomogen.

In den weiteren Versuchen wurden zugesetzt:

2.	5	ccm	Glyzerin	und	1	ccm Wasser
3.	4	„	„	„	2	„ „
4.	3	„	„	„	3	„ „
5.	2	„	„	„	4	„ „
6.	1	„	„	„	5	„ „
7.					6	„ „

Die bei Nr. 2—4 erhaltenen Gele waren opalartig trüb, die bei 5—7 entstandenen milchartig weiß und undurchsichtig. Setzt man diese Reihe gleichzeitig an, so beginnt die Gelbildung bei Nr. 7 und geht über Nr. 6 nach Nr. 2 rückwärts.

Die Reihe hat eine von Nr. 1 nach 7 steigende Trübheit; ebenso steigende Viskosität und Neigung zur Klumpenbildung. Die Gele beginnen von Nr. 4 ab schwache Doppelbrechung zu zeigen, die ansteigt, aber wegen der großen Undurchsichtigkeit bei der hohen Wasserkonzentration schlecht zu beobachten ist.

Die Systeme erleiden alle Synärese, jedoch ist es bemerkenswert, daß die mit wenig Wasser hergestellten Gele stärker zum Zerfall neigen als die von höherer Wasserkonzentration.

Die weitgehende Analogie mit den Gelen des Dibenzoylzystins führt uns auch hier zu einer Versuchsreihe unter Verwendung anderer zusätzlicher Lösungsmittel.

Glyzerin und verschiedene Alkohole.

Stellt man Gele aus 2 ccm n-Bariumhydroxyd, 1 ccm 2n-Malonsäurelösung, 3 ccm Glyzerin und 3 ccm verschiedener Alkohole dar, so entstehen Gele verschiedenen Aussehens.

Bei der Darstellung der Systeme fällt auf, daß das Bariumhydroxyd durch die höheren Alkohole aus der methylalkoholischen Lösung ausgefällt wird, dann aber beim Zugeben der Malonsäurelösung sich auflöst und das Malonatgel bildet. Die zuvor ausgeschiedene Menge Bariumhydroxyd schien mit der Größe des zugegebenen Alkoholmoleküls anzusteigen.

Bei allen Systemen tritt Gelbildung mit nach Tagen folgender Synärese auf. Im Gebiete ihrer Beständigkeit sind diese Systeme alle thixotrop. Die Gele sind milchig trüb. Da hier käufliche Alkohole angewandt wurden, deren Wassergehalt uns unbekannt war, so mag die verschiedene Trübheit der Gele auch hier wie bei Flade auf dem differierenden Wassergehalt beruhen.

Ueberschuß eines der Agentien.

Für die Gelbildung von Bedeutung konnte noch das Vorhandensein eines Ueberschusses von Bariumhydroxyd oder Malonsäure sein. In dieser Richtung angestellte Versuche ergaben überraschenderweise einen großen Unterschied. Ein Ueberschuß von Malonsäure ergibt überhaupt kein Gel, sondern eine klare Flüssigkeit, aus der erst im Laufe von Monaten eine geringe Menge weißes Pulver ausfiel. (Unter Ausschluß von Atmosphärilien.) Ein Ueberschuß von Bariumhydroxyd dagegen ergibt eine schneeweiße breiige Fällung, die den Namen eines Gels seiner Inhomogenität wegen nicht verdient. Dies ist um so beachtlicher, weil die verwandte Bariumhydroxydlösung stets im Laufe der Zeit durch entstehendes Bariumkarbonat ihre Konzentration etwas verringert. Wahrscheinlich beruht das Ausbleiben der Gelbildung auf Bildung eines löslichen sauren Salzes, während der Niederschlag bei Ueberschuß von Bariumhydroxyd wahrscheinlich ein basisches Salz darstellt.

Färbeversuche.

Es wurde auch versucht, durch Zusatz von Farbstoffen dichroitische Malonatgele zu erhalten. Es gelang jedoch in keinem Falle, einen Dichroismus zu erzeugen, was damit in Zusammenhang stehen mag, daß die Farbstoffe in dem alkoholischen Dispersionsmittel leichter löslicher sein dürften als im Bariummalonat.

Zusammenfassung.

1. Es wurde der Einfluß der verschiedenen Entstehungsbedingungen auf die Flade'schen Malonatgele untersucht. Es ergab sich, daß bei Verwendung völlig wasserfreien Glyzerins glasklare Gele entstehen, während die von Flade beschriebenen Gele, mit käuflichem Glyzerin hergestellt, trübe sind. Steigender Wassergehalt erhöht die Trübheit.

Alle diese Gele, besonders schön aber die wasserfreien, sind thixotrop.

2. Die ohne Glyzerin nur mit Methylalkohol hergestellten Gallerten sind ebenfalls sehr lange haltbar, wenn man sie vor Luftzutritt schützt.

3. Wasserzusatz zu den glyzerinfreien Gelen läßt bei bestimmten Bedingungen stark schlierende Sole von kräftiger Fließdoppelbrechung und Doppelbeugung entstehen.

4. Die optische Untersuchung stellt bei diesem Gel, ebenso wie bei dem Manganoarsenatgel normale Verhältnisse fest.

Die vorliegende Arbeit fertigte ich im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem in der Zeit vom Oktober 1926 bis zum Dezember 1927 an.

Herrn Professor Freundlich und Herrn Dr. Zocher möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen für die Anregung und die ständige Anteilnahme, mit der sie beide jederzeit und in zuvorkommendster Weise meine Arbeit gefördert und tatkräftig unterstützt haben.

Lebenslauf

Als Sohn des Kaufmanns Hubert Albu und seiner Ehefrau Elli geb. Hennes, wurde ich, Hans Werner Albu, am 4. Februar 1906 zu Berlin geboren. Ich besuchte das Werner Siemens-Realgymnasium, sowie später das Helmholtz-Gymnasium zu Berlin-Schöneberg, das ich nach Beendigung der Unterprima verließ.

Im Wintersemester 1923/24 wurde ich mit der kleinen Matrikel an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin zugelassen, wo ich mich dem Studium der Chemie und Physik widmete. Nachdem ich die praktischen Arbeiten im I. Chemischen Institut zu Berlin, sowie das Verbandsexamen im Herbst 1926 abgelegt hatte, begann ich im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Berlin-Dahlem meine Dissertation.

Das Abiturientenexamen bestand ich Ostern 1927 in Berlin als Oberrealschüler, worauf ich voll immatrikuliert wurde. Meine Lehrer waren die Herren Dozenten: Bodenstein, Caspari, Dessoir, Freundlich, Günther, Gehrke, Köhler, Liebert, Maier, Marckwald, Nernst, Paneth, Schlenk und Zocher.